

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

553259

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090036 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 77/06,
C08K 5/5313

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002992

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. März 2004 (22.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 16 873.7 11. April 2003 (11.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): EMS-CHEMIE AG [CH/CH]; Reichenauerstrasse,
CH-7013 Domat/Ems (CH).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHNEIDER, Ewald
[AT/CH]; Oberprada 109, CH-7414 Fürstenu (CH).

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FLAMEPROOF POLYAMIDE MOULDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: FLAMMGESCHÜTZTE POLYAMIDFORMMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to flameproof polyamide moulding materials consisting of between 30 and 80 wt. % of a partially aromatic, partially crystalline polyamide, and between 1 and 30 wt. % of a flameproofing agent containing a phosphinic acid salt and/or a diphosphinic acid salt.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft flammgeschützte Polyamidformmassen, bestehend aus 30 - 80 Gew.% eines teila-romatischen, teilkristallinen Polyamids und 1 - 30 Gew.% eines Flammenschutzmittels enthaltend ein Phosphinsäuresalz und/oder ein Diphosphinsäuresalz.

WO 2004/090036 A1

Flammgeschützte Polyamidformmassen

Die Erfindung betrifft halogenfreie, flammgeschützte
5 Formmassen auf Basis teilaromatischer, teilkristalliner
Polyamide, die Salze von Phosphinsäuren als Flammschutz-
mittel enthalten. Wegen ihrer Formbeständigkeit bei ho-
hen Temperaturen und des günstigen Brandverhaltens eig-
nen sich diese Formmassen zur Herstellung von insbeson-
10 ders dünnwandigen Formkörpern für die Elektro- und E-
lektronik-Industrie wie beispielsweise Konnektoren.

Teilaromatische, teilkristalline Polyamide mit Schmelz-
punkten von mindestens 280°C werden verbreitet zur Her-
15 stellung von Formmassen verwendet, welche die Herstel-
lung von Formkörpern, z.B. für die Elektro- und Elektro-
nik-Industrie, mit ausgezeichneter Formbeständigkeit bei

hohen Temperaturen und sehr guten flammhemmenden Eigenschaften ermöglichen. Derartige Formmassen werden beispielsweise in der Elektronik-Industrie zur Herstellung von Bauteilen verlangt, die auf Printed Circuit Boards nach der sogenannten Surface Mounting Technology, SMT, montiert werden. In dieser Anwendung müssen diese Bauteile kurzzeitig Temperaturen von bis zu 270°C ohne Dimensionsänderung überstehen. Da man wegen der Miniaturisierung insbesondere in der Elektronik-Industrie sehr dünnwandige Komponenten herstellt, wird für die dafür eingesetzten Formmassen eine Brandklassierung gemäss UL94 von V0 bei 0.4mm gefordert.

Als Flammenschutzmittel für teilaromatische, teilkristalline Polyamide werden bevorzugt Halogenverbindungen oder Roter Phosphor eingesetzt, da diese bei Temperaturen von über 300°C, wie sie für die Herstellung und Verarbeitung derartiger Formmassen notwendig sind, noch ausreichend thermische Stabilität aufweisen. Die Verwendung von bromiertem Polystyrol als Flammenschutzmittel ist aus EP 0 410 301 und EP 0 288 269, jene von Rotem Phosphor aus EP 0 299 444 bekannt. Halogenhaltige flammgeschützte Polyamide sind neben anderen Nachteilen toxikologisch bedenklich, da sie bei der Entsorgung durch Verbrennen halogenhaltige Substanzen freisetzen. Polyamide, die Roten Phosphor enthalten, besitzen eine dunkle Eigenfarbe, was die Möglichkeiten zur Einfärbung beschränkt. Darüber hinaus sind bei der Herstellung und Verarbeitung von teilaromatischen Polyamiden mit Rotem Phosphor als Flammenschutzmittel wegen der erforderlichen hohen Temperaturen und der Bildung von toxischem Phosphin erhebliche Sicherheitsvorkehrungen notwendig.

Aus diesen Gründen werden Flammenschutzmittel vorgeschlagen, welche die oben genannten Nachteile nicht besitzen. So ist aus EP 0 792 912 die Verwendung von Calcium- und Aluminiumsalzen der Phosphin- und Diphosphinsäuren als Flammenschutzmittel für Polyamide beschrieben. Als besonders geeignete Polyamide werden Polyamid 6 und Polyamid 66 genannt. Daraus hergestellte Formmassen erreichen nach UL94 die Brandklasse V0 bei einer Probekörperdicke von 1.2mm. Ein Hinweis auf die Eignung der Phosphinsalze als Flammenschutzmittel in teilaromatischen Polyamiden, insbesondere auf die Möglichkeit der Einarbeitung in derartige Polyamide bei Temperaturen von weit über 300°C, wird nicht gegeben.

Die Verwendung von Phosphinsäuresalzen als Flammschutzadditiv in teil-aromatischen Polyamiden beschreibt DE-A1-24 47 727. Bei diesen teilaromatischen Polyamiden handelt es sich um amorphe Polyamide mit Erweichungsbereichen von deutlich unter 300°C, deren Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen die Anforderungen, wie sie an Komponenten für die Surface Mounting Technology gestellt werden, nicht erfüllt.

US 6.270.560 schützt die Kombination von u.a. Aluminium-Phosphinaten und Aluminium-Phosphonaten als Flammenschutzmittel in Polyestern und Polyamiden. Die aufgeführten Beispiele belegen die Wirkung in Polyester, geben aber keinen Hinweis auf deren flammhemmende Wirkung in Polyamiden.

In WO 99/02606 wird die Kombination von Metallsalzen der Phosphinsäure mit Kondensationsprodukten von Melamin als Flammenschutzmittel für Polyamide, darunter auch teilaromatische Polyamide, beschrieben. Gemäss dieser Schrift braucht es in teilaromatischen, d.h. hochschmelzenden Polyamiden mindestens 30 Gew.% an Metallsalz der Phosphinsäure als Flammenschutzmittel, um gemäss UL94 eine Klassifizierung von V0 zu erreichen. Derartig hohe Zusatzmengen können sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Formkörper auswirken. Die Beispiele weisen aus, dass in glasfaserverstärktem Polyamid PA 6.6/6.T/6.I mit der Kombination von Zink-Phosphinat und Melam eine Brandklasse von V0 bei 1.6mm erreicht wird.

US 2001/0007888 A1 beansprucht die Verwendung von nicht halogenhaltigen, organischen Flammenschutzmitteln, u.a. Salze von Phosphinsäuren, in aromatischen Polyestern und/oder Polyamiden. Die Beispiele zeigen die Wirkung von Calcium-Phosphinat in Kombination mit Rotem Phosphor in Polyamid 6, wobei im UL94-Test eine Brandklasse von V0 bei 1/16" (ca. 1.6mm) ermittelt wird, legen aber in keiner Weise den Einsatz von Salzen der Phosphinsäuren in hochschmelzenden teilaromatischen Polyamiden als Flammenschutzmittel nahe.

Für die gemäss Stand der Technik beschriebenen flammhemmend ausgerüsteten Polyamidformmassen wird eine Brandklasse von V0 bis zu einer Prüfkörperdicke von nicht unter 1.2 mm gefunden. Damit ist die Forderung nach Brandklasse V0 bei 0.4 mm, wie sie von der Elektro- und Elektronikindustrie für die Herstellung dünnwandiger Formteile gestellt wird, nicht erfüllt.

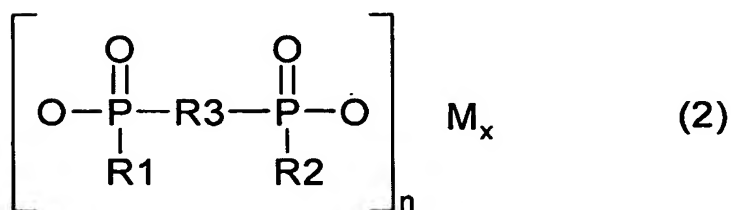
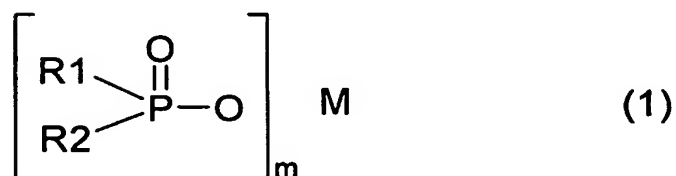
Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, flammgeschützte Polyamidformmassen anzugeben, die ein halogenfreies Flammschutzmittel enthalten und die die Forderung nach der Brandklasse V0 bei 0.4 mm Prüfkörperdicke erfüllen.

Die Erfindung wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass der Einsatz von Salzen der Phosphinsäuren als Flammschutzmittel in teilaromatischen, teilkristallinen Polyamiden mit Schmelzpunkten von mindestens 280°C thermoplastische Formmassen liefert, die eine Brandklassierung gemäss des UL-94-Tests (Underwriter Laboratories) von V0 bei einer Dicke des Prüfkörpers von 0.4mm erzielen, weshalb sie sich für die Herstellung sehr dünnwandige Formkörper, insbesondere von halogenfreien Bauteilen für elektrische und elektronische Geräte mit sehr guter Flammwidrigkeit geeignet sind. Diese Formkörper besitzen eine ausgezeichnete Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen (HDT/A gemessen nach ISO 75) und können somit ohne Einschränkung in der Surface Mounting Technology eingesetzt werden. Sie erfüllen auch die gestiegenen Anforderungen, die sich in dieser Technik durch die Umstellung auf bleifreie Lötmaterialien und damit verbunden höhere Prozesstemperaturen ergeben.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine flammgeschützte Polyamidformmasse bestehend aus

- a) 30 - 80 Gew.% eines teilaromatischen, teilkristallinen Polyamids
- b) 1 - 30 Gew.% eines Flammenschutzmittels enthaltend ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere



worin

R¹, R² gleich oder verschieden sind und C1-C6-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl,

R³ C1-C10-Alkylen, linear oder verzweigt, C6-C10-Arylen, -Alkylarylen oder Arylalkylen;

M Metallion aus der 2. oder 3. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems;

m 2 oder 3;

n 1 oder 3;
x 1 oder 2

bedeuten,

5

- c) 5 - 60 Gew.% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen
- d) 0.05 - 10 Gew.% sowie Additive.

10

Als erfindungsgemässe teilaromatische, teilkristalline Polyamide können entweder Homopolyamide oder Copolyamide eingesetzt werden, deren wiederkehrende Einheiten aus Dicarbonsäuren und Diaminen sowie aus Aminocarbonsäuren bzw. der entsprechenden Lactame abgeleitet sind. Geeig-

15

nete Dicarbonsäuren sind aromatische und aliphatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Azelaensäure, Sebazinsäure, Dodekandicarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure.

20

Geeignete Diamine sind aliphatische und cycloaliphatische Diamine wie beispielsweise Hexamethyldiamin, Nonamethyldiamin, Dekamethyldiamin, Dodekamethyldiamin, 2-Methylpentamethyldiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, Di-(4-diaminocyclo-hexyl)-methan, Di-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methan. Geeignete Aminocar-

25

bonsäuren sind Aminocaprinsäure und Aminolaurinsäure, die auch in Form der entsprechenden Lactame Caprolactam und Laurinlactam eingesetzt werden können.

30

Die Schmelzpunkte dieser teilaromatischen Polyamide liegen zwischen 280 und 340°C, bevorzugt zwischen 295 und 325°C.

Besonders bevorzugt bei den Polyamiden sind solche, die aus Terephtalsäure (TPS), Isophtalsäure (IPS) und Hexamethyldiamin oder aus Terephtalsäure, Adipinsäure und Hexamethyldiamin gebildet worden sind. Als günstige Verhältnisse haben sich dabei ca. 70:30 TPS:IPS bzw. 55:45 TPS:Adipinsäure herausgestellt. Die überlegenen Eigenschaften werden insbesondere durch diese beiden speziellen Polyamide realisiert.

Bei den Flammenschutzmitteln gemäss der Erfindung handelt es sich um Salze der Phosphinsäure der Formel (I) und/oder der Diphosphinsäure der Formel (II) und/oder deren Polymere. Geeignete Phosphinsäuren für die Herstellung der erfindungsgemässen Phosphinsäuresalze sind beispielsweise Dimethylphosphinsäure, Ethylmethylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propylphosphinsäure, Methan-di(methylphosphinsäure), Ethan-1,2-di(methyl-phosphinsäure), Hexan-1,6-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-di(methylphosphinsäure), Methyl-phenyl-phosphinsäure, Diphenylphosphinsäure.

Die erfindungsgemässen Phosphinsäuresalze können nach bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in EP 0 699 708 beschrieben sind, hergestellt werden. Die Phosphinsäuren werden dabei in wässriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt, wobei im wesentlichen monomere, je nach Reaktionsbedingungen unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Die Phosphinsäuresalze gemäss den Formeln (I) und (II) können Ionen von Metallen aus der 2. oder 3. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems enthalten, bevorzugt werden die Calcium- und Aluminium-Salze der Phosphinsäuren. Diese Phosphinsäuresalze können auch in Form ihrer Gemische eingesetzt werden. Sie werden bevorzugt in Pulverform angewendet, um bei der Einarbeitung in das Polymere eine gute Dispergierung zu erzielen.

Die erfindungsgemässen Formmassen enthalten als Komponente b) 1 - 30, bevorzugt 5 - 25, besonders bevorzugt 8 - 20 Gew.% eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere.

Als Komponente c) können die erfindungsgemässen Formmassen 5 - 60 Gew.% an faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen oder deren Mischungen enthalten. Als Beispiele für faserförmige Füllstoffe seien faserförmige Verstärkungsmittel wie Glasfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Kaliumtitanatwhisker genannt, wobei Glasfasern bevorzugt sind. Die Einarbeitung der Glasfasern in die Formmassen kann entweder in Form endloser Stränge (Rovings) oder in geschnittener Form (Kurzglasfasern) erfolgen. Zur Verbesserung der Verträglichkeit mit den teilaromatischen Polyamiden können die verwendeten Glasfasern mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Der Durchmesser der üblicherweise verwendeten Glasfaser liegt im Bereich von 6 - 20 μm .

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich unter anderen Glaskugeln, Kreide, gepulverter Quarz, Talkum, Wollastonit, Kaolin, Glimmer.

5 Übliche Additive als Komponente d) sind beispielsweise Wärmeschutzmittel, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Antdripping-Mittel.

10 Die erfindungsgemässen flammgeschützten Polyamidformmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Dazu werden die Bestandteile vorgemischt und anschliessend in einem Compoundieraggregat, z.B. ein Doppelschneckenextruder, homogenisiert. Ein übliches Vorgehen besteht darin, die Komponenten a) bis d) einzeln oder nur teilweise vorgemischt über separate Dosieranlagen in das Compoundieraggregat einzubringen. Die Homogenisierung in der Polymerschmelze erfolgt bei Temperaturen, die je nach Schmelzpunkt des teilaromatischen Polyamids bei 290 - 350°C liegen. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert.

15

20

Die erfindungsgemässen Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern nach dem Spritzgussverfahren.

25

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der vorstehend beschriebenen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern. Bei den erfindungsgemässen Formmassen ist insbesondere hervorzuheben, dass sich diese eignen zur Herstellung von Formkörpern, die die Forderung der Brandklasse V0 bei 0,4 mm Prüfkörperdicke erfüllen. Dies war aus dem Stand der Technik auch so nicht vorherseh-

30

bar, da wie auch nachfolgend gezeigt wird, durch Vergleichsbeispiele untermauert werden konnte, dass Polyamide, die nicht zu der ausgewählten Klasse der Erfindung gehören, diese Forderung nicht erfüllen können. Besonders bevorzugt ist es deshalb, wenn die Formmassen beispielsweise in der Elektroindustrie zur Herstellung von Bauteilen eingesetzt werden, die auf Printed Circuit Boards nach der sog. Surface Mounting Technology, SMT, montiert werden. In dieser Anwendung müssen die Bauteile nämlich kurzzeitig Temperaturen von bis zu 270° C ohne Dimensionsänderung überstehen. Bauteile, die diese Forderung erfüllen, sollten deshalb der Brandklassierung gemäß UL 94 von V0 bei 0,4 mm entsprechen.

In den Beispielen werden folgende Ausgangsstoffe zur Herstellung erfindungsgemässer Formmassen eingesetzt:

Komponente a)

Polyamid 1: Polyamide 6T/66 mit einem molaren Verhältnis von Terephthalsäure zu Adipinsäure von 55:45

Polyamid 2: Polyamide 6T/6I mit einem molaren Verhältnis von Terephthalsäure zu Isophthalsäure von 70:30

Polyamid 3: Polyamid 66 (Vergleich)

Komponente b)

Aluminium-Dimethylphosphinat (hergestellt aus Dimethylphosphinsäure und Aluminiumhydroxid)

Calcium-Ethylmethylphosphinat (hergestellt aus Methyl-Ethylphosphinsäure und Calciumoxid)

Komponente c)

Standard-Glasfaser für Polyamide, Faserlänge 4.5mm,
Durchmesser 10 μ m

5 Komponente d)

Irganox 1098 (Ciba Specialities)
Ca-Stearat

10 Beispiele

Die Ausgangsstoffe wurden in den in Tabelle 1 aufgeführten Mengen, die jeweils in Gew.% angegeben sind, mittels eines ZSK30 Zweischnecken-Extruders von Werner&Pfleiderer zu den entsprechenden Formmassen compoundingiert. Die Komponenten a) und d) wurden vorgemischt und so wie Komponente b) über Dosierwaagen in die Einzugszone des Extruder gefördert. Die Glasfasern wurde über einen Side-Feeder zugeführt. Die Homogenisierung der Komponenten erfolgte bei Temperaturen von 300 - 340°C.

Die Formmassen wurden als Strang ausgetragen, in einem Wasserbad gekühlt und anschliessend granuliert. Das Granulat wurde auf einen Feuchtegehalt von < 0.05 % getrocknet und auf einer Spritzgussmaschine zu Prüfkörpern verarbeitet. Es wurden daran folgende Prüfungen durchgeführt:

- Brandtest nach UL-94 an Prüfkörpern mit einer Dicke von 0.4mm nach üblicher Konditionierung
- Elastizitätsmodul nach ISO 527, spritzfrisch

- Schlagzähigkeit bei 23°C nach ISO 179/1eU, spritzfrisch
- HDT/A nach ISO 75

5

Tabelle 1

| | | Ver- gleichs- beispiel | Beispiel 1 | Beispiel 2 |
|-------------------------------|-------------|------------------------------|---------------|---------------|
| <u>Zusammensetzung Gew. %</u> | | | | |
| Polyamid 1 | | | 55.4 | |
| Polyamid 2 | | | | 46.4 |
| Polyamid 3 | | 55.4 | | |
| Al-Dimethylphosphinat | | 14 | 14 | |
| Ca-Ethylmethylphosphinat | | | | 18 |
| Glasfaser | | 30 | 30 | 35 |
| Irganox 1098 | | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| Ca-Stearat | | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| <u>Prüfungen</u> | | | | |
| Brandtest UL-94 | Klassierung | | | |
| 0.4mm | | | V-0 | V-0 |
| 0.8mm | | V-1 | V-0 | V-0 |
| 1.6mm | | V-0 | | |
| Elastizitätsmodul | MPa | 10400 | 12200 | 14000 |
| HDT/A | °C | 248 | 287 | 285 |

10

15

Patentansprüche

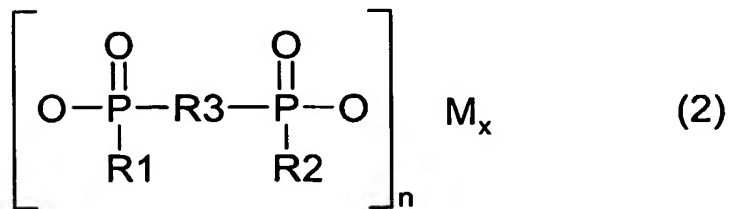
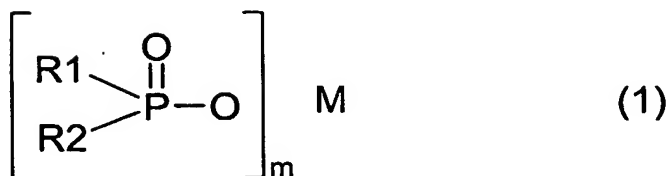
5

1. Flammgeschützte Polyamidformmassen bestehend aus

10

- a) 30 - 80 Gew.% eines teilaromatischen, teilkristallinen Polyamids
- b) 1 - 30 Gew.% eines Flammenschutzmittels enthaltend ein Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere

15



worin

20

R¹, R² gleich oder verschieden sind und C1-C6-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Acryl,

- R³ C1-C10-Alkylen, linear oder verzweigt, C6-C10-Arylen, -Alkylarylen oder Arylalkylen;
- M Metallion aus der 2. oder 3. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems;
- m 2 oder 3;
- n 1 oder 3;
- x 1 oder 2

bedeuten,

- c) 5 - 60 Gew.% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen
- d) 0.05 - 10 Gew.% Additive

wobei die Summe a) bis d) 100 Gew.% ergibt.

2. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das teilaromatische Polyamid einen Schmelzpunkt von mindestens 280°C, bevorzugt von mindestens 295°C besitzt.

3. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das teilaromatische Polyamid a) aus der Gruppe, gebildet durch Polyamide, deren wiederkehrende Einheiten abgeleitet sind von Terephthalsäure, gegebenenfalls einer weiteren aromatischen Dicarbonsäure und/oder einer oder mehrerer aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure sowie von aliphatischen und/oder cyc-

loaliphatischen Diaminen sowie gegebenenfalls von aliphatischen Aminosäuren, ausgewählt ist.

- 5 4. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das teilaromatische Polyamid a) aus der Gruppe, gebildet durch Polyamide, deren wiederkehrende Einheiten abgeleitet sind von Terephthalsäure, Adipinsäure und gegebenenfalls Isophthalsäure sowie von Hexamethyldiamin, ausgewählt ist.
- 10
5. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid aus Terephthalsäure (TPS) und Isophthalsäure (IPS) und Hexamethyldiamin gebildet ist.
- 15
6. Polyamidformmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid aus TPS und IPS im Verhältnis von ca. 70:30 gebildet ist.
- 20
7. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid aus Terephthalsäure (TPS) und Adipinsäure und Hexamethyldiamin gebildet ist.
- 25
8. Polyamidformmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid aus TPS und Adipinsäure im Verhältnis von ca. 55:45 gebildet ist.
- 30 9. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammschutzmittel b) ein Phosphinsäuresalz

der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere, worin M für Calcium- oder Aluminium-Ionen steht, eingesetzt wird.

5

10. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das als Flammenschutzmittel verwendete Phosphinsäuresalz in einer Menge von 1 - 30 Gew.%, bevorzugt 5 - 25 Gew.%, besonders bevorzugt 8 - 20 Gew.% bezogen auf die Gesamtformulierung enthalten ist.

10

11. Polyamidformmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv ausgewählt ist aus Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Antidripping-Mittel, Farbstoff und/oder Pigment.

15

12. Verwendung der flammgeschützten Formmassen nach einem der Ansprüche 1 - 11 zur Herstellung von Formkörpern.

20

13. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung von Formkörpern, die die Forderung nach der Brandklasse V0 bei 0,4 mm Prüfkörperdicke erfüllen.

25

30

| | | |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L77/06 C08K5/5313 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C08L | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 02/28953 A (TUMMERS DANIEL JOSEPH MARIA ; DSM NV (NL); STEENBAKKERS MENTING HENRIC) 11 April 2002 (2002-04-11) page 7, line 5 - line 6; examples claims 10-12 | 1-13 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 26, 1 July 2002 (2002-07-01) -& JP 2001 261973 A (DAICEL CHEM IND LTD), 26 September 2001 (2001-09-26) abstract paragraph '0015!; examples | 1-13 |
| X | DE 24 47 727 A (HOECHST AG) 8 April 1976 (1976-04-08) cited in the application claims | 1, 2, 9-12 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div> | | |
| * Special categories of cited documents : | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> </div> </div> | | |
| Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14 June 2004</div> | | Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">02/07/2004</div> |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Russell, G</div> |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/002992

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 0228953 | A | 11-04-2002 | NL 1016340 C2 | 08-04-2002 |
| | | | AU 1108802 A | 15-04-2002 |
| | | | CA 2424757 A1 | 11-04-2002 |
| | | | EP 1322702 A1 | 02-07-2003 |
| | | | JP 2004510863 T | 08-04-2004 |
| | | | WO 0228953 A1 | 11-04-2002 |
| | | | US 2004021135 A1 | 05-02-2004 |
| <hr/> | | | | |
| JP 2001261973 | A | 26-09-2001 | NONE | |
| <hr/> | | | | |
| DE 2447727 | A | 08-04-1976 | DE 2447727 A1 | 08-04-1976 |
| | | | AT 761575 A | 15-03-1977 |
| | | | BE 834277 A1 | 07-04-1976 |
| | | | CA 1052036 A1 | 03-04-1979 |
| | | | DK 449375 A | 08-04-1976 |
| | | | FR 2287482 A1 | 07-05-1976 |
| | | | GB 1509739 A | 04-05-1978 |
| | | | IT 1043125 B | 20-02-1980 |
| | | | JP 51063859 A | 02-06-1976 |
| | | | LU 73523 A1 | 19-08-1976 |
| | | | NL 7511603 A | 09-04-1976 |
| | | | US 4036811 A | 19-07-1977 |
| | | | ZA 7506304 A | 27-10-1976 |
| <hr/> | | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L77/06 C08K5/5313

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 02/28953 A (TUMMERS DANIEL JOSEPH MARIA ; DSM NV (NL); STEENBAKKERS MENTING HENRIC) 11. April 2002 (2002-04-11) Seite 7, Zeile 5 - Zeile 6; Beispiele Ansprüche 10-12 | 1-13 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 26, 1. Juli 2002 (2002-07-01) -& JP 2001 261973 A (DAICEL CHEM IND LTD), 26. September 2001 (2001-09-26) Zusammenfassung Absatz '0015!; Beispiele | 1-13 |
| X | DE 24 47 727 A (HOECHST AG) 8. April 1976 (1976-04-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche | 1, 2, 9-12 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Russell, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002992

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0228953 | A | 11-04-2002 | NL 1016340 C2 08-04-2002 |
| | | AU 1108802 A | 15-04-2002 |
| | | CA 2424757 A1 | 11-04-2002 |
| | | EP 1322702 A1 | 02-07-2003 |
| | | JP 2004510863 T | 08-04-2004 |
| | | WO 0228953 A1 | 11-04-2002 |
| | | US 2004021135 A1 | 05-02-2004 |
| JP 2001261973 | A | 26-09-2001 | KEINE |
| DE 2447727 | A | 08-04-1976 | DE 2447727 A1 08-04-1976 |
| | | AT 761575 A | 15-03-1977 |
| | | BE 834277 A1 | 07-04-1976 |
| | | CA 1052036 A1 | 03-04-1979 |
| | | DK 449375 A | 08-04-1976 |
| | | FR 2287482 A1 | 07-05-1976 |
| | | GB 1509739 A | 04-05-1978 |
| | | IT 1043125 B | 20-02-1980 |
| | | JP 51063859 A | 02-06-1976 |
| | | LU 73523 A1 | 19-08-1976 |
| | | NL 7511603 A | 09-04-1976 |
| | | US 4036811 A | 19-07-1977 |
| | | ZA 7506304 A | 27-10-1976 |